

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36423

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平7-209183

(22) 出願日

平成7年(1995)7月24日

(71) 出願人

00024163

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(72) 発明者

小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者

浅見 慎也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人

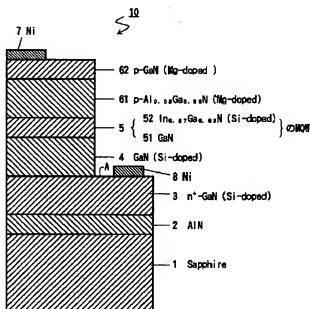
弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 3族窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 3族窒化物化合物半導体を用いた紫外線発光素子の発光効率の向上。

【構成】 発光層5は、膜厚約100 Åの $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{N}$ から成る20層の井戸層52とこの井戸層よりも禁制帯幅の広いGaNから成る21層のバリア層51とを交互に多量積層させた多重量子井戸で構成され、各井戸層52にシリコンを濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ に添加した。シリコンによるドナー単位が各井戸層52に形成されるため、発光に寄与する電子とホールとの再結合確率が増大するため、紫外線の発光強度が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層に3族窒化物半導体を用いた発光素子において、

前記発光層は、 $Al_{x_1}Ga_{y_1}In_{1-x_1-y_1}N$  から成る井戸層とこの井戸層よりも禁制帯幅の広い $Al_{x_2}Ga_{y_2}In_{1-x_2-y_2}N$  から成るバリア層とを交互に積層させた量子井戸で構成され、前記各井戸層にドナー不純物又はアクセプタ不純物を添加したことを特徴とする3族窒化物半導体発光素子。

【請求項2】 前記バリア層はGaN から成ることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物半導体発光素子。

【請求項3】 前記ドナー不純物はシリコン(Si)、テルル(Te)、イオウ(S)、又は、セレン(Se)であり、前記アクセプタ不純物は、マグネシウム(Mg)、又は、亜鉛(Zn)であることを特徴とする3族窒化物半導体発光素子。

【請求項4】 前記井戸層に添加する不純物の濃度は $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}/cm^3$ であることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物半導体発光素子。

【請求項5】 前記井戸層と前記バリア層は格子定数が一致していることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線発光の効率を向上させた3族窒化物半導体を用いた発光素子に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、3族窒化物半導体を用いた紫外線発光素子は、発光層にInGaIn またはAlGaIn が用いられていた。発光層にInGaIn を用いた場合には、Inの組成比が5.5%以下の時、バンド間発光で波長380nm以下の紫外線が得られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この構造の発光素子は、まだ、発光効率が低いという問題がある。即ち、発光層にInGaIn を用いた場合には、低温成長のために発光層の結晶性が悪く、発光効率が低い。又、バンド間のキャリア再結合による発光のために、発光効率が悪いという問題がある。

【0004】 本発明は上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、3族窒化物化合物半導体を用いた紫外線発光素子の発光効率を向上させることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明は、発光層に3族窒化物半導体を用いた発光素子において、発光層は、 $Al_{x_1}Ga_{y_1}In_{1-x_1-y_1}N$  から成る井戸層とこの井戸層よりも禁制帯幅の広い $Al_{x_2}Ga_{y_2}In_{1-x_2-y_2}N$  から成るバリア層とを交互に積層させた量子井戸で構成され、各井戸層にドナー不純物又はアクセプタ不純物を

添加したことを特徴とする。量子井戸構造の繰り返し回数は1回でも多数回でも良い。

【0006】 又、請求項2の発明は、バリア層をGaIn で構成したことを特徴とし、請求項3の発明は、井戸層に添加するドナー不純物をシリコンとし、請求項4の発明は、不純物の濃度を $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}/cm^3$ としたことを特徴とし、請求項5の発明は井戸層とバリア層とで格子定数を一致させたことである。尚、不純物濃度が $1 \times 10^{17}/cm^3$ より小さいと発光効率が低下するため望ましくなく、 $5 \times 10^{19}/cm^3$ より大きいと結晶性が低下するため望ましくない。又、添加する不純物としては、浅い準位を形成するものが良い。ドナー不純物原子としては、イオウ(S)、テルル(Te)、セレン(Se)等が使用でき、アクセプタ不純物原子としては、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)が使用可能である。

## 【0007】

【発明の作用及び効果】 発光層をAlGaInN の多重量子井戸構造とし、井戸層にドナー不純物又はアクセプタ不純物を添加した。このため、ドナー準位、又は、アクセプタ準位が形成されるため、発光に寄与する電子とホールとの再結合確率が增大するため、再結合による発光効率が向上する。又、インジウムの組成比と不純物濃度は、希望する発光ピーク波長と発光強度との関係で決定される。

## 【0008】

## 【実施例】

## 第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約0.5 μm、濃度 $5 \times 10^{19}/cm^3$ のシリコンドープGaIn から成る高キャリア濃度 $n^+$ 層3、膜厚約0.5 μm、濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ のシリコンドープのGaIn から成る $n$ 層4、全膜厚約0.41 μmの発光層5、膜厚約0.5 μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ 、濃度 $5 \times 10^{19}/cm^3$ にマグネシウムがドープされた $Al_{0.06}Ga_{0.93}N$  から成る $p$ 層6 1、膜厚約1 μm、ホール濃度 $7 \times 10^{18}/cm^3$ 、マグネシウム濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ のマグネシウムドープのGaIn から成るコンタクト層6 2が形成されている。そして、コンタクト層6 2上にコンタクト層6 2に接合するNiから成る電極7が形成されている。さらに、高キャリア濃度 $n^+$ 層3の表面の一部は露出しており、その露出部にその層3に接合するNiから成る電極8が形成されている。

【0009】 発光層5の詳細な構成は、図2に示すように、膜厚約100 ÅのGaIn から成る21層のバリア層5 1と膜厚約100 Åの $In_{0.07}Ga_{0.93}N$  から成る20層の井戸層5 2とが交互に積層された多重量子井戸構造で、全膜厚約0.41 μmである。又、井戸層5 2には、シリコンが $5 \times 10^{19}/cm^3$ の濃度に添加されている。

3

【0010】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、 $\text{NH}_3$ とキャリアガス $\text{H}_2$ 又は $\text{N}_2$ とトリメチルガリウム( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す)とトリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMI」と記す)とシラン( $\text{SiH}_4$ )とシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) (以下「 $\text{CP}_2\text{Mg}$ 」と記す)である。

【0011】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする厚さ100～400  $\mu\text{m}$ の単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に設置されたサセプタに装着する。次に、常圧で $\text{H}_2$ を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100°Cでサファイア基板1を気相エッチングした。

【0012】次に、温度を400°Cまで低下させて、 $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-6}$  モル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150°Cに保持し、 $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを200ml/分で70分供給して、膜厚約5  $\mu\text{m}$ 、濃度 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaInから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層3を形成した。

【0013】次に、サファイア基板1の温度を1100°Cに保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を10 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{H}_2$ ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを $10 \times 10^{-6}$ mol/分で、30分供給して、膜厚約0.5  $\mu\text{m}$ 、濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaInから成るn層4を形成した。

【0014】その後、サファイア基板1の温度を850°Cに保持し、 $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、で3分間導入してGaInから成る厚さ100Åのバリア層51を形成した。次に、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $2.1 \times 10^{-4}$ モル/分、TMIを $0.02 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを $10 \times 10^{-6}$ mol/分で、で3分間導入して $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ から成る厚さ100Åのシリコンが $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の濃度に添加された井戸層52を形成した。このような手順の繰り返しにより、図6に示すように、バリア層51と井戸層52とを交互に、21層と20層だけ積層した多重量子井戸構造で、全体の厚さ0.41  $\mu\text{m}$ の発光層5を形成した。

【0015】続いて、温度を1100°Cに保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分で30分間導入し、膜厚約0.5  $\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープの $\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{N}$ から成るp層61を形成した。p層61のマグネシウムの濃度は $5 \times$

4

$10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層61は、まだ、抵抗率 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0016】続いて、温度を1100°Cに保持し、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ を20 liter/分、 $\text{NH}_3$ を10 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $4 \times 10^{-2}$ モル/分の割合で4分間導入し、膜厚約1  $\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープのGaInから成るコンタクト層62を形成した。コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ である。この状態では、コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0017】このようにして、図2に示す断面構造のウエハが得られた。次に、このウエハを、450°Cで45分間、熱処理した。この熱処理により、コンタクト層62、p層61は、それぞれ、ホール濃度 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ 、 $0.8 \Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして、多層構造のウエハが得られた。

【0018】次に、図3に示すように、コンタクト層62の上に、スパッタリングにより $\text{SiO}_2$ 層9を2000Åの厚さに形成し、その $\text{SiO}_2$ 層9上にフォトレジスト10を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、図3に示すように、コンタクト層62上において、高キャリア濃度 $n^+$ 層3に対する電極形成部位A'のフォトレジスト10を除去した。次に、図4に示すように、フォトレジスト10によって覆われていない $\text{SiO}_2$ 層9をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

【0019】次に、フォトレジスト10及び $\text{SiO}_2$ 層9によって覆われていない部位のコンタクト層62、p層61、発光層5、n層4を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、 $\text{BCl}_3$ ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、図5に示すように、高キャリア濃度 $n^+$ 層3に対する電極取出しのための孔Aが形成された。

【0020】次に、試料の上面全面に、一様にNiを蒸着し、フォトレジストの塗布、フォトリソグラフィ工程、エッチング工程を経て、図1に示すように、高キャリア濃度 $n^+$ 層3及びコンタクト層62に対する電極8、7を形成した。その後、上記の如く処理されたウエハを各チップに切断して、発光ダイオードチップを得た。

【0021】このようにして得られた発光素子は、駆動電流20mAで、発光ピーク波長380nm、発光強度2mWであった。この発光効率は3%であり、従来の構成のものに比べて10倍に向上した。

【0022】このように、本発明は活性化エネルギーの小さいドナー不純物原子、又は、アクセプタ不純物原子を発光層の井戸層に添加しているため、発光中心の数が増え、発光効率が向上する。上記の実施例では、発光層5のバリア層51のバンドギャップが両側に存在するp層61とn層4のバンドギャップよりも小さくなるようなダブルヘテロ接合に形成されている。上記実施例では

ダブルヘテロ接合構造を用いたが、シングルヘテロ接合構造であっても良い。さらに、p層を形成するのに熱処理を用いたが、電子線照射によってp型化しても良い。

【0023】上記実施例では、発光層5の井戸層52にIn<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nを用いたが、Al<sub>0.03</sub>Ga<sub>0.97</sub>In<sub>0.03</sub>N等の4元素の3族窒化物半導体を用いてもよい。又、バリア層51にGa<sub>2</sub>Nを用いたが、井戸層52の禁制帯幅より大きな禁制帯幅を有するAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>In<sub>1-x-y</sub>N半導体を用いても良い。又、発光層5の多重量子井戸の繰り返し層数は1~20程度を用いることができる。さらに、バリア層51と井戸層52は略格子定数を一致させるように組成比を選択するのが良い。

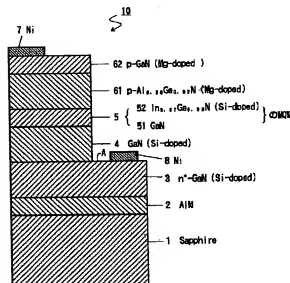
【0024】尚、上記実施例では、発光ダイオードについて示したが、本発明をレーザーダイオードにも応用することができる。

【図面の簡単な説明】

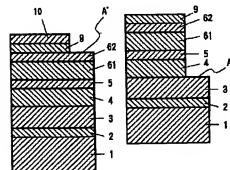
【図1】本発明の具体的な実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した

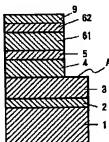
【図1】



【図4】



【図5】



断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【符号の説明】

10...発光ダイオード

1...サファイア基板

2...バッファ層

3...高キャリア濃度n+層

4...n層

5...発光層

51...バリア層

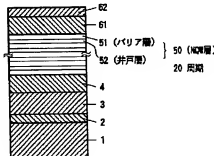
52...井戸層

61...p層

62...コンタクト層

7, 8...電極

【図2】



【図3】

